

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年7月14日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063653 A1

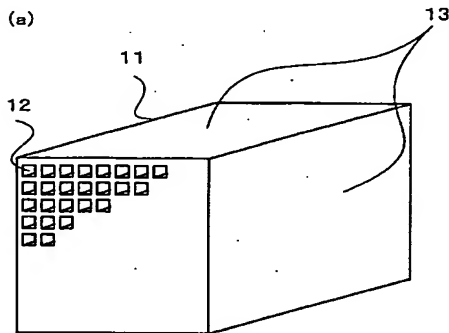
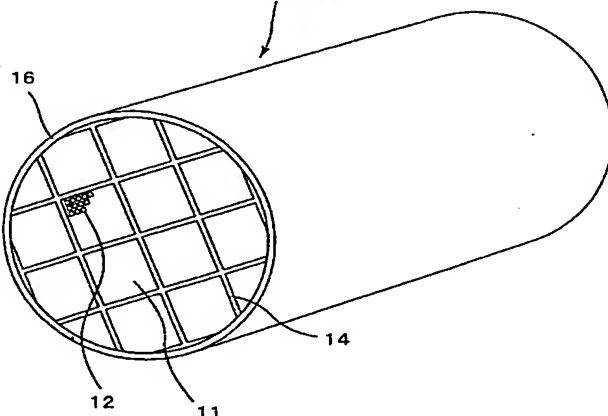
- (51) 国際特許分類: C04B 37/00, B01D 39/20, B01J 32/00, 35/04, C04B 35/80, 38/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018866
- (22) 国際出願日: 2004年12月10日 (10.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-435368
2003年12月26日 (26.12.2003) JP
特願2004-141282 2004年5月11日 (11.05.2004) JP
特願2004-214729 2004年7月22日 (22.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町二丁目一番地 Gifu (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 国枝雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 尾久和文 (OGYU, Kazutake) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目9番26号 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

(続葉有)

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

(b) HONEYCOMB STRUCTURE
ハニカム構造体10

(57) Abstract: Honeycomb structure (10) having such a structure that porous honeycomb units (11) having multiple through-holes and comprising an inorganic material of first form (for example, ceramic particles), an inorganic material of second form (for example, inorganic fibers and ceramic particles of large diameter) and an inorganic binder are coupled together through sealant layers (14) by an external surface (13) not having any open through-holes. The area of cross section orthogonal to the through-holes of porous honeycomb units (11) is in the range of 5 to 50 cm². The ratio of the sum of cross section areas of porous honeycomb units (11) to the cross section area of the honeycomb structure (10) is 85% or more. In this honeycomb structure (10), any thermal stress and vibration on the individual porous honeycomb units (11) can be cushioned by the sealant layers (14), so that the surfaces having catalyst components spread thereon can be effectively utilized.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体10は、複数の貫通孔を有し第1の形態の無機材料 (例えばセラミック粒子)、第2の形態の無機材料 (例えば無機繊維や粒径の大きなセラミック粒子) と無機バインダを含む多孔質ハニカムユニット11がシール材層14を介して貫通孔が開いていない外面13で接合した構造をとる。多孔質ハニカムユニット11の貫通孔に対して直交する面の断面積は、5~50cm²である。また、ハニカム構造体10の断面積に対する多孔質ハニカムユニット11の総断面積の占める割合が85%以上である。このハニカム構造体10によれば、シール材層14によってそれぞれの多孔質ハニカムユニット11にかかる熱応力や振動を緩衝可能であり、触媒成分を分散させる表面をより有効に活用可能である。

WO 2005/063653 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム構造体

5 技術分野

本発明は、ハニカム構造体に関する。

背景技術

従来、一般に自動車排ガス浄化に用いられるハニカム触媒は一体構造で低熱膨張性のコーージェライト質ハニカム構造体の表面に活性アルミナ等の高比表面積材料と白金等の触媒金属を担持することにより製造されている。また、リーンバーンエンジンおよびディーゼルエンジンのような酸素過剰雰囲気下におけるNO_x処理のためにNO_x吸蔵剤としてBa等のアルカリ土類金属を担持している。ところで、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒貴金属およびNO_x吸蔵剤との接触確率を高くする必要がある。そのためには、担体をより高比表面積にして、貴金属の粒子サイズを小さく、かつ高分散させる必要がある。しかし、単純に活性アルミナ等の高比表面積材料の担持量が増やすことのみではアルミナ層の厚みの増加を招くのみであり、接触確率を高くすることにつながらなかったり、圧力損失が高くなりすぎてしまうといった不具合も生じてしまうため、セル形状、セル密度、および壁厚等を工夫している(例えば、特開平10-263416号公報参照)。一方、高比表面積材料からなるハニカム構造体として、無機繊維及び無機バインダとともに押出成形したハニカム構造体が知られている(例えば、特開平5-213681号公報参照)。さらに、このようなハニカム構造体を大型化するのを目的として、接着層を介して、ハニカムユニットを接合したものが知られている(例えば、

DE4341159号公報参照)。

発明の開示

しかしながら、前述した従来技術には次のような問題があった。アルミナ
5 等の高比表面積材料は、熱エージングによって、焼結が進行し、比表面積が低下する。さらに、担持されている白金等の触媒金属はそれに伴い、凝集し粒径が大きく、比表面積が小さくなる。つまり、熱エージング（触媒担体として使用）後に、より高比表面積であるためには、初期の段階においてその比表面積を高くする必要がある。また、上述したように、
10 浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒貴金属およびNO_x吸蔵剤との接触確率を高くすることが必要である。つまり、担体をより高比表面積にして、触媒金属の粒子を小さく、かつより高分散させることが重要であるが、特開平10-263416号公報のようなコーージェライト質ハニカム構造体の表面に活性アルミナ等の高比表面積材料と白金等の触媒
15 金属を担持したものでは、排ガスとの接触確率を高くすべく、セル形状、セル密度、および壁厚等を工夫し、触媒担体を高比表面積化したのが、それでも十分大きくはなく、そのため、触媒金属が十分高分散されず、熱エージング後の排ガスの浄化性能が不足した。そこで、この不足を補うために、触媒金属を多量に担持することや、触媒担体自身を大型化
20 することで解決しようとしてきた。しかし、白金等の貴金属は非常に高価であり、限られた貴重な資源である。また、自動車に設置する場合、その設置スペースは非常に限られたものであるためどちらも適当な手段であるとはいえなかった。

さらに、高比表面積材料を無機繊維及び無機バインダとともに押し出し成形する特開平5-213681号公報のハニカム構造体は、基材自体
25 が高比表面積材料からなるため、担体としても高比表面積であり、十分

に触媒金属を高分散させることが可能であるが、基材のアルミナ等は比表面積を保つためには、十分に焼結させることができず、基材の強度は非常に弱いものであった。さらに、上述したように自動車用に用いる場合、設置するためのスペースは非常に限られたものである。そのため、単位体

5 積当たりの担体の比表面積を上げるために隔壁を薄くする等の手段を用いるが、そうすることにより、基材の強度はいつそう弱いものとなった。また、アルミナ等は、熱膨張率が大きいこともあり、焼成（仮焼）時、および使用時に熱応力によって容易にクラックが生じてしまう。これらを考えると、自動車用として利用した場合、使用時に急激な温度変化による熱応力

10 や大きな振動等の外力が加わるため、容易に破損し、ハニカム構造体としての形状を留めることができず、触媒担体としての機能を果たすことができないといった問題があった。

さらに、DE4341159号公報にある自動車用触媒担体では、ハニカム構造体を大型化することを目的としているため、ハニカムユニットの断面

15 積が、 200cm^2 以上のものが示されているが、急激な温度変化による熱応力さらに大きな振動等が加わるような状況で使用した場合には、上述したように容易に破損し、形状を留めることができず、触媒担体としての機能を果たすことができないといった問題があった。

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、触媒成分を高分

20 散させると共に熱衝撃や振動に対する強度を高めることができるハニカム構造体を提供することを目的とする。

本発明のハニカム構造体は、上述の目的を達成するために以下の手段を採った。

本発明は、

25 複数の貫通孔を有し少なくとも第1の形態の無機材料と第2の形態の無機材料とを含み該貫通孔に対し直交する面の断面積が $5\sim 50\text{cm}^2$

である多孔質ハニカムユニットと、

二以上の前記多孔質ハニカムユニットを前記貫通孔が開口していない外面で接合するシール材層と、

を備えたものである。

- 5 このハニカム構造体では、複数の多孔質ハニカムユニットがシール材層を介して接合した構造をとるため、熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。この理由としては、急激な温度変化等によってハニカム構造体に温度分布がついた場合にもそれぞれの多孔質ハニカムユニットあたりにつく温度差を小さく抑えることができるためであると推察される。
- 10 あるいは、熱衝撃や振動をシール材層によって緩和可能となるためであると推察される。また、このシール材層は、熱応力等によって多孔質ハニカムユニットにクラックが生じた場合においても、クラックがハニカム構造体全体に伸展することを防ぎ、さらにハニカム構造体のフレームとしての役割をも担い、ハニカム構造体としての形状を保ち、触媒担体としての
- 15 機能を失わないことになると考えられる。多孔質ハニカムユニットの大きさは、貫通孔に対し直交する断面の面積（単に断面積とする。以下同じ。）が、 5cm^2 未満では、複数の多孔質ハニカムユニットを接合するシール材層の断面積が大きくなるため触媒を担持する比表面積が相対的に小さくなるとともに、圧力損失が相対的に大きくなってしまい、断面積が
- 20 0cm^2 を超えると、ユニットの大きさが大きすぎ、それぞれのハニカムユニットに発生する熱応力を十分に抑えることができない。つまり、ユニットの断面積は $5\sim 50\text{cm}^2$ の範囲としたことで、比表面積を大きく保ちつつ、圧力損失を小さく抑え、熱応力に対して十分な強度を持ち、高い耐久性が得られ実用可能なレベルとなる。したがって、このハニカム構造体によ
- 25 れば、触媒成分を高分散させると共に熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。ここで、断面積とは、ハニカム構造体が断面積の異な

る複数の多孔質ハニカムユニットを含むときには、ハニカム構造体を構成する基本ユニットとなっている多孔質ハニカムユニットの断面積をいい、通常、多孔質ハニカムユニットの断面積が最大のものをいう。また、ハニカム構造体の断面積に対する多孔質ハニカムユニットの総断面積の占める割合が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。この割合が85%未満ではシール材層の断面積が大きくなり、多孔質ハニカムユニットの総断面積が減るので、触媒を担持する比表面積が相対的に小さくなるとともに、圧力損失が相対的に大きくなってしま

5 ろうからである。また、この割合が90%以上では、より圧力損失を小さくすることができる。

10

また、本発明は、

複数の貫通孔を有し少なくとも第1の形態の無機材料と第2の形態の無機材料とを含み該貫通孔に対し直交する面の断面積が 50cm^2 以下である多孔質ハニカムユニットと、

15 二以上の前記多孔質ハニカムユニットを前記貫通孔が開口していない外面で接合するシール材層と、

を備え、

ハニカム構造体の断面積に対する前記多孔質ハニカムユニットの総断面積の占める割合が85%以上であるものである。

20 このハニカム構造体では、複数の多孔質ハニカムユニットがシール材層を介して接合した構造をとるため、熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。この理由としては、急激な温度変化等によってハニカム構造体に温度分布がついた場合にもそれぞれの多孔質ハニカムユニットあたりにつく温度差を小さく抑えることができるためであると推察される。

25 あるいは、熱衝撃や振動をシール材層によって緩和可能となるためであると推察される。また、このシール材層は、熱応力等によって多孔質ハニ

- カムユニットにクラックが生じた場合においても、クラックがハニカム構造体全体に伸展することを防ぎ、さらにハニカム構造体のフレームとしての役割をも担い、ハニカム構造体としての形状を保ち、触媒担体としての機能を失わないことになると考えられる。多孔質ハニカムユニットの断面積が 50cm^2 を超えるとユニットの大きさが大きすぎてそれぞれのハニカムユニットに発生する熱応力を十分に抑えることできない。また、シール材層による熱応力や振動の緩衝作用が低下してしまうため、断面積は 50cm^2 以下の範囲が好ましい。また、ハニカム構造体の断面積に対する多孔質ハニカムユニットの総断面積の占める割合が85%未満では多孔質ハニカムユニット以外の材料の断面積が大きくなり触媒を担持する比表面積が相対的に小さくなるとともに、圧力損失が相対的に大きくなってしまいうため、この割合は85%以上の範囲が好ましく、90%以上であることがより好ましい。したがって、このハニカム構造体によれば、触媒成分を高分散させると共に熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。ここで、断面積とは、ハニカム構造体が断面積の異なる複数の多孔質ハニカムユニットを含むときには、ハニカム構造体を構成する基本ユニットとなっている多孔質ハニカムユニットの断面積をいい、通常、多孔質ハニカムユニットの断面積が最大のものをいう。

- 本発明のハニカム構造体において、シール材層で接合された二以上の多孔質ハニカムユニットのうち貫通孔が開口していない外周面を覆うコーティング材層を備えていてもよい。こうすれば、外周面を保護して強度を高めることができる。

- 多孔質ハニカムユニットを接合したハニカム構造体の形状は、特に限定されるものではないが、任意の形状、大きさのものであってよく、例えば、円柱状、角柱状又は楕円柱状のものであってもよい。

本発明のハニカム構造体において、第2の形態の無機材料は、多孔

質ハニカムユニットの補強材としての機能を有していてもよい。こうすれば、第2の形態の無機材料によって多孔質ハニカムユニットの強度が向上する。

本発明のハニカム構造体において、第1の形態の無機材料は、所定のアスペクト比(長辺/短辺)をもつ無機材料であり、第2の形態の無機材料は、前記所定のアスペクト比よりも大きなアスペクト比をもつ無機材料としてもよい。こうすれば、アスペクト比が大きな第2の形態の無機材料により多孔質ハニカムユニットの強度が向上する。ここで、第2の形態の無機材料のアスペクト比は、2~1000であることが好ましく、5~800であることがより好ましく、10~500であることが最も好ましい。第2の形態の無機材料のアスペクト比が2未満ではハニカム構造体の強度の向上への寄与が小さくなることがあり、1000を超えると成型時に成型用金型に目詰まりなどを起こしやすくなり成型性が悪くなることがあり、また、押出成形などの成型時に無機材料が折れ長さにばらつきが生じハニカム構造体の強度の向上への寄与が小さくなることがある。ここで、第2の形態の無機材料のアスペクト比に分布があるときには、その平均値としてもよい。

本発明のハニカム構造体において、第1の形態の無機材料は、セラミック粒子とし、第2の形態の無機材料は、無機繊維としてもよい。こうすれば、セラミック粒子によって比表面積が向上し、無機繊維によって多孔質ハニカムユニットの強度が向上する。

本発明のハニカム構造体において、第1の形態の無機材料は、所定の粒径をもつセラミック粒子であり、第2の形態の無機材料は、前記所定の粒径よりも大きな粒径をもつセラミック粒子としてもよい。こうすれば、粒径が大きなセラミック粒子によって多孔質ハニカムユニットの強度が向上する。このとき、第2の形態の無機材料は、前記所定の粒径の5倍以

上の粒径であることが好ましく、前記所定の粒径の10～30倍の粒径であることがより好ましい。また、第2の形態の無機材料のセラミック粒子の粒径は、10～60 μm が好ましく、20～50 μm がより好ましい。10 μm 未満では、ハニカム構造体の強度を十分高めることができず、60 μm を超え5
ると成型時に成型用金型に目詰まりなどを起こしやすくなり成型性が悪くなることがある。ここで、第1の形態の無機材料の粒径や第2の形態の無機材料の粒径に分布があるときには、その平均値としてもよい。また、第2の形態の無機材料のセラミック粒子は、上述した第1の形態の無機材料のセラミック粒子と異なる種類のものを選択してもよいし、第1の形
10 態の無機材料のセラミック粒子と同種であって形状が異なるもの（例えば粒径など）や物性が異なるもの（例えば結晶形が異なり融解温度が異なるものなど）を選択してもよい。なお、第2の形態の無機材料としてセラミック粒子を用いる場合には、その粒径の大きさによりハニカム構造体の強度を高めることができるため、第1の形態の無機材料とアスペクト比が同
15 じであつてもよい。

本発明のハニカム構造体において、第1の形態又は第2の形態の無機材料としてセラミック粒子を用いる場合には、ハニカム構造体に含まれるセラミック粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア及びムラ
20 イトから選ばれる1種又は2種以上の粒子が挙げられ、このうちアルミナが好ましい。

本発明のハニカム構造体において、第1の形態又は第2の形態の無機材料として無機繊維を用いる場合には、ハニカム構造体に含まれる無機繊維としては、特に限定されるものではないが、アルミナ繊維、シリ
25 カ繊維、炭化珪素繊維、シリカアルミナ繊維、ガラス繊維及びチタン酸カリウム繊維から選ばれる1種又は2種以上の無機繊維が挙げられる。

ハニカム構造体に含まれる第1の形態の無機材料(セラミック粒子など)の量は、30～97重量%が好ましく、30～90重量%がより好ましく、40～80重量%が更に好ましく、50～75重量%が最も好ましい。第1の形態の無機材料の含有量が30重量%未満では比表面積向上に寄与する第1の形態の無機材料の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなり、90重量%を超えると強度向上に寄与する第2の形態の無機材料(無機繊維など)の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の強度が低下する。

- 10 ハニカム構造体に含まれる第2の形態の無機材料(無機繊維など)の量は、3～70重量%が好ましく、3～50重量%がより好ましく、5～40重量%が更に好ましく、8～30重量%が最も好ましい。第2の形態の無機材料の含有量が3重量%未満ではハニカム構造体の強度が低下し、50重量%を超えると比表面積向上に寄与する第1の形態の無機材料
- 15 (セラミック粒子など)の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなる。

- 本発明のハニカム構造体において、多孔質ハニカムユニットは、更に無機バインダを含んでいてもよい。こうすれば、多孔質ハニカムユニットを
- 20 焼成する温度を低くしても十分な強度を得ることができる。ハニカム構造体に含まれる無機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば無機ゾルや粘土系バインダなどが挙げられる。このうち、無機ゾルとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル及び水ガラスなどから選ばれる1種又は2種以上の無機ゾルが挙げられる。粘土系バイン
- 25 ダとしては、例えば白土、カオリン、モンモリロナイト、複鎖構造型粘土(セピオライト、アタパルジャイト)などから選ばれる1種又は2種以上の粘

土系バインダなどが挙げられる。ハニカム構造体に含まれる無機バインダの量は、ハニカム構造体に含まれる固形分として、50重量%以下が好ましく、5～50重量%がより好ましく、10～40重量%が更に好ましく、15～35重量%が最も好ましい。無機バインダの含有量が50重量%を超え
5 ると成型性が悪くなる。

多孔質ハニカムユニットの形状は、特に限定されるものではないが、多孔質ハニカムユニット同士を接合しやすい形状であることが好ましく、貫通孔に対して直交する面の断面(単に断面とする。以下同じ。)が正方形や長方形や六角形や扇状のものであってもよい。多孔質ハニカムユニットの一例として断面正方形の直方体の多孔質ハニカムユニット11の概念図を図1(a)に示す。多孔質ハニカムユニット11は、手前側から奥側に向かって貫通孔12を多数有し、貫通孔12を有さない外面13を有する。貫通孔12同士の間壁の壁厚は、特に限定されるものではないが、0.05～0.35mmの範囲が好ましく、0.10～0.30mmがより好ましく、0.15～0.25mmが最も好ましい。壁厚が0.05mm未満では多孔質ハニカムユニットの強度が低下し、0.35mmを超えると、排ガスとの接触面積が小さくなることと、ガスが十分深くまで侵透しないため、壁内部に担持された触媒とガスが接触しにくくなるため、触媒性能が低下してしまうからである。また、単位断面積あたりの貫通孔の数は、15.5～186個/cm²
10 (100～1200cpsi)が好ましく、46.5～170.5個/cm²(300～1100cpsi)がより好ましく、62.0～155個/cm²(400～1000cpsi)が最も好ましい。貫通孔の数が15.5個/cm²未満では、多孔質ハニカムユニット内部の排ガスと接触する壁の面積が小さくなり、186個/cm²を超えると、圧力損失も高くなるし、多孔質ハニカムユニットの作製が困難になるためである。
15 20 25

多孔質ハニカムユニットに形成される貫通孔の形状は、特に限定され

るものではないが、断面を略三角形や略六角形としてもよい。こうすれば、圧力損失や排気の浄化性能などを低下させずに多孔質ハニカムユニットの強度を高めてハニカム構造体の強度（例えばアイソスタティック強度など）を高めることができる。多孔質ハニカムユニット11の貫通孔12の断面を三角形に形成した例として、断面三角形の貫通孔12を上下に互い違いに形成したものを図2(a)に示し、4つの断面三角形の貫通孔12のそれぞれの三角形の頂点を向き合わせて四角形を形成するようにしたものを図2(b)に、断面六角形の貫通孔12を形成したものを図2(c)に示す。これらのように多孔質ハニカムユニット11に貫通孔12を形成してもよい。

ハニカム構造体を構成させる多孔質ハニカムユニットの大きさとしては、断面積が $5\sim 50\text{cm}^2$ となるものが好ましいが、 $6\sim 40\text{cm}^2$ となるものがより好ましく、 $8\sim 30\text{cm}^2$ が最も好ましい。断面積が $5\sim 50\text{cm}^2$ の範囲であると、ハニカム構造体に対するシール材層の占める割合を調整させることが可能になる。このことによって、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積を大きく保つことができ、触媒成分を高分散させることが可能となるとともに、熱衝撃や振動などの外力が加わってもハニカム構造体としての形状を保持することができる。なお、圧力損失が小さくなることから断面積は 5cm^2 以上であることが好ましい。また、単位体積あたりの比表面積は、後述の式(1)によって求めることができる。

次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。まず、上述した第1の形態の無機材料、第2の形態の無機材料及び無機バインダを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形等を行い、ハニカムユニット成形体を作製する。原料ペーストには、これらのほかに有機バインダ、分散媒及び成形助剤を成形性にあわせて適宜加えてもよい。有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例え

ば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセル
ロース、ポリエチレングリコールフェノール樹脂及びエポキシ樹脂から選
ばれる1種又は2種以上の有機バインダが挙げられる。有機バインダの
配合量は、第1の形態の無機材料、第2の形態の無機材料及び無機
5 バインダの合計100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。分散
媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒（ベ
ンゼンなど）及びアルコール（メタノールなど）などを挙げるができる。成
形助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコ
ール、デキストリン、脂肪酸石鹼及びポリアルコールを挙げることができ
10 る。

原料ペーストは、特に限定されるものではないが、混合・混練することが
好ましく、例えば、ミキサーやアトライタなどを用いて混合してもよく、ニー
ダーなどで十分に混練してもよい。原料ペーストを成型する方法は、特
に限定されるものではないが、例えば、押出成形などによって貫通孔を
15 有する形状に成形することが好ましい。

次に、得られた成形体は、乾燥することが好ましい。乾燥に用いる乾燥
機は、特に限定されるものではないが、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、
誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機などが挙げら
れる。また、得られた成形体は、脱脂することが好ましい。脱脂する条件
20 は、特に限定されず、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適
宜選択するが、おおよそ400℃、2hrが好ましい。更に、得られた成形体
は、焼成することが好ましい。焼成条件としては、特に限定されるもので
はないが、600～1200℃が好ましく、600～1000℃がより好ましい。こ
の理由は、焼成温度が600℃未満ではセラミック粒子などの焼結が進
25 行せずハニカム構造体としての強度が低くなり、1200℃を超えるとセラミ
ック粒子などの焼結が進行しすぎて単位体積あたりの比表面積が小さく

なり、担持させる触媒成分を十分に高分散させることができなくなるためである。これらの工程を経て複数の貫通孔を有する多孔質ハニカムユニットを得ることができる。

- 次に、得られた多孔質ハニカムユニットにシール材層となるシール材ペーストを塗布して多孔質ハニカムユニットを順次接合させ、その後乾燥し、固定化させて、所定の大きさのハニカムユニット接合体を作製してもよい。シール材としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機バインダとセラミック粒子を混ぜたものや、無機バインダと無機繊維を混ぜたものや、無機バインダとセラミック粒子と無機繊維を混ぜたものなどを用いることができる。また、これらのシール材に有機バインダを加えたものとしてもよい。有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる1種又は2種以上の有機バインダが挙げられる。
- 15 多孔質ハニカムユニットを接合させるシール材層の厚さは、0.5～2mmが好ましい。シール材層の厚さが0.5mm未満では十分な接合強度が得られないおそれがあるためである。また、シール材層は触媒担体として機能しない部分であるため、2mmを超えると、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下するため、触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなる。また、シール材層の厚さが2mmを超え
- 20 えると、圧力損失が大きくなることがある。なお、接合させる多孔質ハニカムユニットの数は、ハニカム触媒として使用するハニカム構造体の大きさに合わせて適宜決めればよい。また、多孔質ハニカムユニットをシール材によって接合した接合体はハニカム構造体の形状、大きさにあわせて、
- 25 適宜切断・研磨などしてもよい。

ハニカム構造体の貫通孔が開口していない外周面(側面)にコーティ

ング材を塗布して乾燥し、固定化させて、コーティング材層を形成させてもよい。こうすれば、外周面を保護して強度を高めることができる。コーティング材は、特に限定されないが、シール材と同じ材料からなるものであっても異なる材料からなるものであってもよい。また、コーティング材は、シール材と同じ配合比としてもよく、異なる配合比としてもよい。コーティング材層の厚みは、特に限定されるものではないが、0.1~2mmであることが好ましい。0.1mm未満では、外周面を保護しきれず強度を高めることができないおそれがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体としての単位体積あたりの比表面積が低下してしまい触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなる。

複数の多孔質ハニカムユニットをシール材によって接合させた後（但し、コーティング材層を設けた場合は、コーティング材層を形成させた後）に、仮焼することが好ましい。こうすれば、シール材、コーティング材に有機バインダが含まれている場合などには、脱脂除去させることができるからである。仮焼する条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜決めてもよいが、おおよそ700℃で2hrが好ましい。仮焼して得られたハニカム構造体は、使用された際に、ハニカム構造体に残された有機バインダが燃焼し、汚染した排ガスを放出させることがない。ここで、ハニカム構造体の一例として断面正方形の直方体の多孔質ハニカムユニット11を複数接合させ外形を円柱状としたハニカム構造体10の概念図を図1(b)に示す。このハニカム構造体10は、シール材層14により多孔質ハニカムユニット11を接合させ円柱状に切断したのちにコーティング材層16によってハニカム構造体10の貫通孔12が開口していない外周面を覆ったものである。なお、例えば、断面が扇形の形状や断面が正方形の形状に多孔質ハニカムユニット11を成形しこれらを接合させて所定のハニカム構造体の形状（図1(b)では円柱状）になるようにして、切断・研磨工程を

省略してもよい。

得られたハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排ガス浄化用の触媒担体として用いることが好ましい。また、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用の触媒担体として用いる場合、炭化珪素等のセラミックハニカム構造を持ち、排ガス中の粒状物質(PM)をろ過し燃焼浄化する機能を持つディーゼル・パティキュレート・フィルタ(DPF)と併用することがあるが、このとき本発明のハニカム構造体とDPFとの位置関係は、本発明のハニカム構造体が前側でも後側でもよい。前側に設置された場合は、本発明のハニカム構造体が、発熱を伴う反応を示した場合において、後側のDPFに伝わり、DPFの再生時の昇温を促進させることができる。また、後側に設置された場合は、排ガス中のPMがDPFによりろ過され、本発明のハニカム構造体の貫通孔を通過するため、目詰まりを起こしにくく、更に、DPFにてPMを燃焼する際に不完全燃焼により発生したガス成分についても本発明のハニカム構造体を用いて処理することができるためである。なお、このハニカム構造体は、上述の技術背景に記載した用途などについて利用することができるのは勿論、触媒成分を担持することなく使用する用途(例えば、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材など)にも特に限定されずに利用することができる。

また、得られたハニカム構造体に触媒成分を担持しハニカム触媒としてもよい。触媒成分としては、特に限定されるものではないが、貴金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、酸化物などであってもよい。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、アルカリ金属化合物としては、例えば、カリウム、ナトリウムなどから選ばれる1種又は2種以上の化合物が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、バリウムなどの化合物が挙げられ、酸化物としては、ペロブスカイト($\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{MnO}_3$ など)及び CeO_2

- などが挙げられる。得られたハニカム触媒は、特に限定されるものではないが、例えば自動車の排ガス浄化用のいわゆる三元触媒やNO_x吸蔵触媒として用いることができる。なお、触媒成分の担持は、特に限定されるものではないが、ハニカム構造体を作製した後に担持させてもよいし、
- 5 原料のセラミック粒子の段階で担持させてもよい。触媒成分の担持方法は、特に限定されるものではないが、例えば含浸法などによって行ってもよい。

図面の簡単な説明

- 10 図1は、本発明の多孔質ハニカムユニット11及びハニカム構造体10の概念図、
- 図2は、本発明の多孔質ハニカムユニット11に形成された貫通孔12の説明図、
- 図3は、本発明の多孔質ハニカムユニット11の壁面のSEM写真、
- 15 図4は、実験例1～29の作製条件をまとめた表、
- 図5は、実験例1, 30～43の作製条件をまとめた表、
- 図6は、実験例44～51の作製条件をまとめた表、
- 図7は、ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図、
- 図8は、ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図、
- 20 図9は、振動装置20の説明図、
- 図10は、圧力損失測定装置40の説明図、
- 図11は、実験例1～29及び44～47の測定結果をまとめた表、
- 図12は、ハニカムユニットの断面積と重量減少率及び圧力損失との関係を表す図、
- 25 図13は、ユニット面積割合と重量減少率及び圧力損失との関係を表す図、

図14は、実験例1, 30～34の測定結果をまとめた表、

図15は、シリカーアルミナ繊維のアスペクト比と重量減少率との関係を表す図、

図16は、実験例35～43の測定結果をまとめた表、

5 図17は、 α アルミナの粒径と重量減少率との関係を表す図、

図18は、実験例48～51の測定結果をまとめた表である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明を実施するための最良の形態を実験例を用いて説明する。

以下には、種々の条件でハニカム構造体を具体的に製造した例を、実験例として説明するが、本発明はこれら実験例に何ら限定されることはない。

[実験例1]

15 まず、 γ アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、)40重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10)10重量%、シリカゾル(固体濃度30重量%)50重量%を混合し、得られた混合物100重量部に対して有機バインダとしてメチルセルロース6重量部、可塑剤及び潤滑剤を少量加えて更に混合・混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形を行い、生

20 の成形体を得た。

そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて生の成形体を十分乾燥させ、 400°C で2hr保持して脱脂した。その後、 800°C で2hr保持して焼成を行い、角柱状($34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$)、セル

25 密度が $93\text{個}/\text{cm}^2$ (600cps)、壁厚が 0.2mm 、セル形状が四角形(正方形)の多孔質ハニカムユニット11を得た。この多孔質ハニカムユニ

ット11の壁面の電子顕微鏡(SEM)写真を図3に示す。この多孔質ハニカムユニット11は、原料ペーストの押出方向に沿ってシリカーアルミナ繊維が配向していることがわかる。

- 次に、 γ アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)29重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$)7重量%、シリカゾル(固体濃度30重量%)34重量%、カルボキシメチルセルロース5重量%及び水25重量%を混合し耐熱性のシール材ペーストとした。このシール材ペーストを用いて多孔質ハニカムユニット11を接合させた。貫通孔を有する面(正面とする。以下同じ。)から見た多孔質ハニカムユニット11を複数接合させた接合体を図7(a)に示す。この接合体は、上述した多孔質ハニカムユニット11の外面13にシール材層14の厚さが1mmとなるようにシール材ペーストを塗布し多孔質ハニカムユニット11を複数接合固定化させたものである。このように接合体を作製し、接合体の正面が略点対称になるように円柱状にダイヤモンドカッターを用いてこの接合体を切断し、貫通孔を有しない円形の外表面に上述のシール材ペーストを0.5mm厚となるように塗布し外表面をコーティングした。その後、 120°C で乾燥を行い、 700°C で2hr保持してシール材層及びコーティング材層の脱脂を行い、円柱状(直径 $143.8\text{mm}\phi\times$ 高さ 150mm)のハニカム構造体10を得た。このハニカム構造体10のセラミック粒子成分、ユニット形状、ユニット断面積、ユニット面積割合(ハニカム構造体の断面積に対する多孔質ハニカムユニットの総断面積の占める割合をいう。以下同じ。)、シール材層面積割合(ハニカム構造体の断面積に対するシール材層及びコーティング材層の総断面積の占める割合をいう。以下同じ。)などの各数値等をまとめたものを図4の表に示す。
- この図4の表には後述する実験例2~29に関する内容もまとめて示す。図4の表に示したすべてのサンプルは、第2の形態の無機材料がシリカ

ーアルミナ繊維（平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10）であり、無機バインダがシリカゾル（固体濃度30重量%）のものである。また、後述する実験例30～43の第2の形態の無機材料（種類、径、長さ、アスペクト比、粒径）、ユニット形状及びユニット断面積などの各数値等をまとめたものを図5の表に示す。図5の表に示したすべてのサンプルは、第1の形態の無機材料が γ アルミナ粒子であり、無機バインダがシリカゾル（固体濃度30重量%）であり、ユニット面積割合が93.5%、シール材層面積割合が6.5%のものである。また、後述する実験例44～51のハニカム構造体10の無機バインダの種類、ユニット断面積、シール材層の厚さ、ユニット面積割合、シール材層面積割合及び多孔質ハニカムユニット11の焼成温度の各数値等をまとめたものを図6の表に示す。図6の表に示したすべてのサンプルは、第1の形態の無機材料が γ アルミナ粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）であり、第2の形態の無機材料がシリカ-アルミナ繊維（平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10）である。

[実験例2～7]

図4の表に示す形状となるように多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。実験例2, 3, 4の接合体の形状をそれぞれ図7(b), (c), (d)に示し、実験例5, 6, 7の接合体の形状をそれぞれ図8(a), (b), (c)に示す。実験例7は、ハニカム構造体10を一体成形したものであるため、接合工程及び切断工程は行わなかった。

[実験例8～14]

第1の形態の無機材料のセラミック粒子をチタニア粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）とし、図4の表に示す形状となるように多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にして多孔質ハニカムユニット11を作製し、続

いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子をチタニア粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例8～11の接合体の形状はそれぞれ図7(a)～(d)のものと同様であり、実験例12～14の接合体の形状は、それぞれ
5 図8(a)～(c)のものと同様である。また、実験例14は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[実験例15～21]

第1の形態の無機材料のセラミック粒子をシリカ粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）とし、図4の表に示す形状となるように多孔質セラミックユニットを設計
10 したほかは実験例1と同様にして多孔質ハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子をシリカ粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例15～18の接合体の形状はそれぞれ図7(a)～(d)のものと同様であり、実験例19～21の接合体の形状は、それぞれ
15 図8(a)～(c)のものと同様である。また、実験例21は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[実験例22～28]

第1の形態の無機材料のセラミック粒子をジルコニア粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）とし、図4の表に示す形状となるように多孔質セラミックユニットを設計
20 したほかは実験例1と同様にして多孔質ハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子をジルコニア粒子（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例22～25の接合体の形状はそれぞれ図7(a)～(d)のものと同様であり、実験例26～28の接合体の形状は、それぞれ
25 図8(a)～(c)のものと同様である。また、実験例28は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[実験例29]

貫通孔内部に触媒担持層であるアルミナを形成させている、市販の円柱状(直径143.8mm ϕ ×高さ150mm)のコージェライトハニカム構造体10を実験例29とした。なお、セル形状は六角形であり、セル密度は、
5 62個/cm²(400cps)、壁厚は0.18mmであった。なお、正面から見たハニカム構造体の形状は、図8(c)のものと同様である。

[実験例30～34]

第2の形態の無機材料として図5の表に示す形状のシリカーアルミナ繊維を用いて多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様に
10 して多孔質ハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のシリカーアルミナ繊維を多孔質セラミックユニットと同じシリカーアルミナ繊維としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例30～34の接合体の形状は、図7(a)のものと同様である。

15 [実験例35]

図5の表に示すように、第1及び第2の形態の無機材料のセラミック粒子をすべて γ アルミナ(平均粒径2 μ m)として設計したほかは実験例1と同様にして多孔質ハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層の第1及び第2の形態の無機材料のセラミック粒子をす
20 べて γ アルミナ(平均粒径2 μ m)としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例35の接合体の形状は、図7(a)のものと同様である。

[実験例36～43]

第2の形態の無機材料として図5の表に示す α アルミナ粒子を用いて
25 多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にして多孔質ハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層の第

2の形態の無機材料を多孔質セラミックユニットと同じ α アルミナ粒子としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例36～43の接合体の形状は、図7(a)のものと同様である。

[実験例44～47]

- 5 図6の表に示すように、多孔質セラミックユニットの断面積及び多孔質セラミックユニットを接合させるシール材層の厚さを変更したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例44～45の接合体の形状は、図7(a)のものと同様であり、実験例46～47の接合体の形状は、図7(c)のものと同様である。

10 [実験例48]

図6の表に示すように、無機バインダをアルミナゾル(固体濃度30重量%)として多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。

[実験例49～50]

- 15 図6の表に示すように、無機バインダをセピオライト及びアタパルジャイトとして多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。具体的には、 γ アルミナ粒子(平均粒径2 μ m,)40重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径10 μ m、平均繊維長100 μ m、アスペクト比10)10重量%、無機バインダ15重量%及び水35重量%を混合し、実験例1と同様に有機バインダ、可塑剤及び潤滑剤を加えて成形・焼成を行い、多孔質ハニカムユニット11を得た。
- 20 次に、実験例1と同様のシール材ペーストによりこの多孔質ハニカムユニット11を複数接合し、実験例1と同様にこの接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状(直径143.8mm ϕ ×高さ150mm)のハニカム構造体10を得た。

25 [実験例51]

図6の表に示すように、無機バインダを混合せずに多孔質セラミックユニットを設計したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。具体的には、 γ アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、)50重量%、シ
リ
カーアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペク
ト比10)15重量%及び水35重量%を混合し、実験例1と同様に有機バ
インダ、可塑剤及び潤滑剤を加えて成形し、この成形体を 1000°C で焼
成し、多孔質ハニカムユニット11を得た。次に、実験例1と同様のシール
材ペーストによりこの多孔質ハニカムユニット11を複数接合し、実験例1
と同様にこの接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状
(直径 $143.8\text{mm}\phi\times$ 高さ 150mm)のハニカム構造体10を得た。

[比表面積測定]

実験例1～51の多孔質ハニカムユニット11の比表面積測定を行った。
まず多孔質ハニカムユニット11及びシール材の体積を実測し、ハニカム
構造体の体積に対しユニットの材料が占める割合A(体積%)を計算し
た。次に多孔質ハニカムユニット11の単位重量あたりのBET比表面積
B(m^2/g)を測定した。BET比表面積は、BET測定装置(島津製作所
製 Micromeritics フローソーブ II-2300)を用いて、日本工業規格で定
められるJIS-R-1626(1996)に準じて1点法により測定した。測定に
は、円柱形状の小片(直径 $15\text{mm}\phi\times$ 高さ 15mm)に切り出したサンプ
ルを用いた。そして、多孔質ハニカムユニット11の見かけ密度C(g/L)
を多孔質ハニカムユニット11の重量と外形の体積から計算し、ハニカム
構造体の比表面積S(m^2/L)を、次式(1)から求めた。なお、ここでの
ハニカム構造体の比表面積は、ハニカム構造体の見かけ体積あたりの
比表面積のことをいう。

$$S(\text{m}^2/\text{L}) = (A/100) \times B \times C; \text{式(1)}$$

[熱衝撃・振動繰返し試験]

- 実験例1～51のハニカム構造体の熱衝撃・振動繰返し試験を行った。熱衝撃試験は、アルミナ繊維からなる断熱材のアルミナマット(三菱化学製マフテック、46.5cm×15cm厚さ6mm)をハニカム構造体の外周面に巻き金属ケーシング21に入れた状態で600℃に設定された焼成炉に投入し、10分間加熱し、焼成炉から取り出し室温まで急冷した。次に、ハニカム構造体をこの金属ケーシングに入れたまま振動試験を行った。図9(a)に振動試験に用いた振動装置20の正面図を、図9(b)に振動装置20の側面図を示す。ハニカム構造体を入れた金属ケーシング21を台座22の上に置き、略U字状の固定具23をネジ24によって締めて金属ケーシング21を固定した。すると、金属ケーシング21は、台座22と固定具23と一体となった状態で振動可能となる。振動試験は、周波数160Hz、加速度30G、振幅0.58mm、保持時間10hr、室温、振動方向Z軸方向(上下)の条件で行った。この熱衝撃試験と振動試験とを交互にそれぞれ10回繰返し、試験前のハニカム構造体の重量T0と試験後の重量Tiを測定し、次式(2)を用いて重量減少率Gを求めた。

$$G(\text{重量}\%) = 100 \times (T_0 - T_i) / T_0; \text{式}(2)$$

[圧力損失測定]

- 実験例1～51のハニカム構造体の圧力損失測定を行った。圧力損失測定装置40を図10に示す。測定方法は、2Lのコモンレール式ディーゼルエンジンの排気管にアルミナマットを巻いたハニカム構造体を金属ケーシングにに入れて配置し、ハニカム構造体の前後に圧力計を取り付けた。なお、測定条件は、エンジン回転数を1500rpm、トルク50Nmに設定し、運転開始から5分後の差圧を測定した。

[実験結果]

- 実験例1～29及び実験例44～47のセラミック粒子成分、ユニット断面積、ユニット面積割合、多孔質ハニカムユニットの比表面積、ハニカム

構造体の比表面積 S 、熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率 G 及び圧力損失の各数値等をまとめたものを図11の表に示し、多孔質ハニカムユニットの断面積を横軸とし熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率 G 及び圧力損失を縦軸としてプロットしたものを図12に示し、ユニット面積割合を横軸とし熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率 G 及び圧力損失を縦軸としてプロットしたものを図13に示す。図11及び図12に示した実験例1～29及び実験例44～47の測定結果から明らかなように、セラミック粒子、無機繊維及び無機バインダを主成分とし、多孔質ハニカムユニット11の断面積を $5\sim 50\text{cm}^2$ の範囲とすれば、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が大きくなり、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。また、図13に示すように、セラミック粒子、無機繊維及び無機バインダを主成分とし、多孔質ハニカムユニット11の断面積を 50cm^2 以下の範囲とし、ユニット面積割合を85%以上とすれば、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積を大きくすることができ、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られ、圧力損失が下がることがわかった。特にユニット面積割合が90%以上で圧力損失の低下が顕著であった。

次に、無機繊維のアスペクト比を変化させた実験例1, 30～34につき、シリカーアルミナ繊維の径、長さ、アスペクト比、多孔質ハニカムユニット11の比表面積、ハニカム構造体の比表面積 S 、熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率 G 及び圧力損失の各数値等をまとめたものを図14の表に示し、シリカーアルミナ繊維のアスペクト比を横軸とし熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率 G を縦軸としてプロットしたものを図15に示す。この結果より無機繊維のアスペクト比が $2\sim 1000$ の範囲のときに熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。

また、第2の形態の無機材料のセラミック粒子の粒径を変化させた実

5 験例35～43につき、第2の形態の無機材料の α アルミナの粒径、多孔質ハニカムユニット11の形状、多孔質ハニカムユニット11の比表面積、ハニカム構造体の比表面積S、熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率G及び圧力損失の各数値等をまとめたものを図16の表に示し、第2の
10 形態の無機材料である α アルミナの粒径を横軸とし熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率Gを縦軸としてプロットしたものを図17に示す。この結果より第2の形態の無機材料のセラミック粒子の粒径が10～60 μ mの範囲のときに熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。また、第2の形態の無機材料のセラミック粒子の粒径が第1の形態
15 の無機材料のセラミック粒子の5倍以上のときに熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。

次に、無機バインダの種類を変えて多孔質ハニカムユニット11を作製した実験例48～50及び無機バインダを混合せずに作製した実験例51につき、無機バインダの種類、多孔質ハニカムユニット11の焼成温度、
15 ユニット面積割合、多孔質ハニカムユニットの比表面積、ハニカム構造体の比表面積S、熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率G及び圧力損失の各数値等をまとめたものを図18の表に示す。この結果より、無機バインダを混合しないときには、比較的高温で焼成すれば十分な強度が得られることがわかった。また、無機バインダを混合するときには、比較
20 的低温で焼成しても十分な強度が得られることがわかった。また、無機バインダをアルミナゾルや粘土系バインダとしても、ハニカム構造体10の単位体積あたりの比表面積を大きくすることができ、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。

[ハニカム触媒]

25 実験例1～43のハニカム構造体10を硝酸白金溶液に含浸させ、ハニカム構造体10の単位体積あたりの白金重量が2g/Lとなるように調節し

て触媒成分を担持し、600℃で1hr保持し、ハニカム触媒を得た。

産業上の利用の可能性

本発明は、車両の排ガス浄化用の触媒担体や、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材などとして利用可能である。

5

請求の範囲

1. 内部を流体が流通可能なハニカム構造体であって、
複数の貫通孔を有し少なくとも第1の形態の無機材料と第2の形態の
5 無機材料とを含み該貫通孔に対し直交する面の断面積が $5\sim 50\text{cm}^2$
である多孔質ハニカムユニットと、
二以上の前記多孔質ハニカムユニットを前記貫通孔が開口していな
い外面で接合するシール材層と、
を備えたハニカム構造体。
- 10 2. 内部を流体が流通可能なハニカム構造体であって、
複数の貫通孔を有し少なくとも第1の形態の無機材料と第2の形態の無
機材料とを含み該貫通孔に対し直交する面の断面積が 50cm^2 以下で
ある多孔質ハニカムユニットと、
二以上の前記多孔質ハニカムユニットを前記貫通孔が開口していな
15 い外面で接合するシール材層と、
を備え、
ハニカム構造体の断面積に対する前記多孔質ハニカムユニットの総断
面積の占める割合が85%以上である、
ハニカム構造体。
- 20 3. 前記ハニカム構造体の断面積に対する前記多孔質ハニカムユニット
の総断面積の占める割合が85%以上である、
請求項1に記載のハニカム構造体。
4. 前記ハニカム構造体の断面積に対する前記多孔質ハニカムユニット
の総断面積の占める割合が90%以上である、請求項1又は2に記載の
25 ハニカム構造体。
5. 請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体であって、

前記シール材層で接合された二以上の多孔質ハニカムユニットのうち
前記貫通孔が開孔していない外周面を覆うコーティング材層、
を備えたハニカム構造体。

6. 前記第2の形態の無機材料は、前記多孔質ハニカムユニットの補強
5 材としての機能を有する、請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構
造体。

7. 前記第1の形態の無機材料は、所定のアスペクト比をもつ無機材料
であり、

10 前記第2の形態の無機材料は、前記所定のアスペクト比よりも大きな
アスペクト比をもつ無機材料である、請求項1～6のいずれかに記載のハ
ニカム構造体。

8. 前記第2の形態の無機材料のアスペクト比は、2～1000である、請
求項7に記載のハニカム構造体。

9. 前記第1の形態の無機材料は、セラミック粒子であり、

15 前記第2の形態の無機材料は、無機繊維である、請求項1～8のいず
れかに記載のハニカム構造体。

10. 前記第1の形態の無機材料は、所定の粒径をもつセラミック粒子で
あり、

20 前記第2の形態の無機材料は、前記所定の粒径よりも大きな粒径をも
つセラミック粒子である、請求項1～6のいずれかに記載のハニカム構造
体。

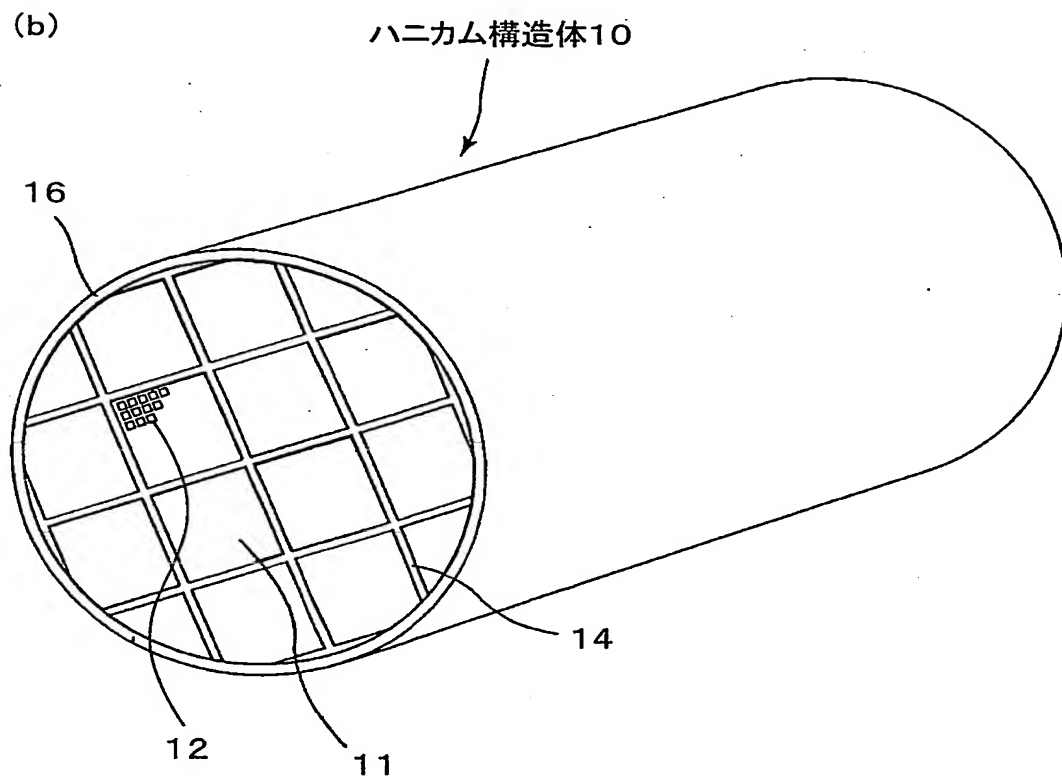
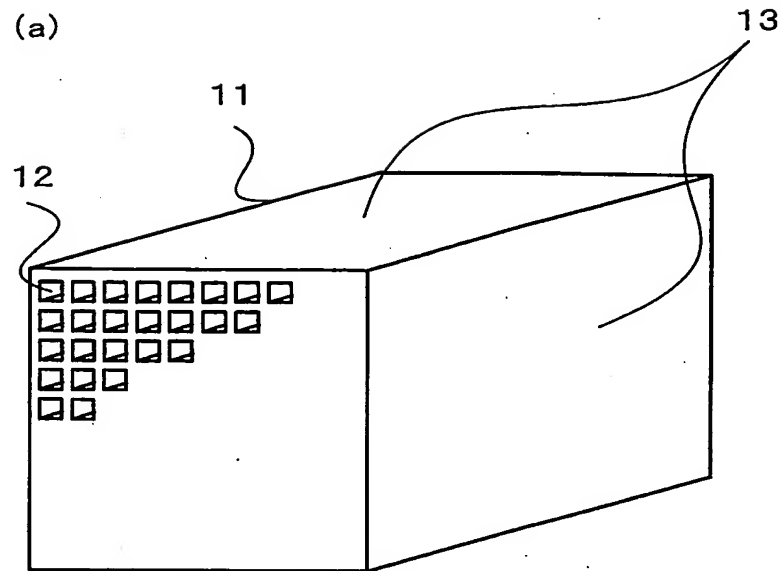
11. 前記第2の形態の無機材料は、前記所定の粒径の5倍以上の粒
径をもつ、請求項10に記載のハニカム構造体。

12. 前記セラミック粒子は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリ
25 ア及びムライトからなる群から選ばれた1種又は2種以上の粒子である、
請求項9～11のいずれかに記載のハニカム構造体。

13. 前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス及びチタン酸カリウムからなる群から選ばれた1種又は2種以上の無機繊維である、請求項9に記載のハニカム構造体。
14. 前記多孔質ハニカムユニットは、更に無機バインダを含んでなり、
- 5 前記無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト及びアタパルジャイトからなる群から選ばれた1種又は2種以上の無機バインダである、請求項1～13のいずれかに記載のハニカム構造体。
15. 触媒成分が担持されてなる、請求項1～14のいずれかに記載のハニカム構造体。
- 10 ニカム構造体。
16. 前記触媒成分は、貴金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及び酸化物から選ばれた1種又は2種以上の成分を含む、請求項15に記載のハニカム構造体。
17. 車両の排ガス浄化に用いることを特徴とする、請求項1～16のいずれかに記載のハニカム構造体。
- 15 18. 前記貫通孔の断面が略三角形又は略六角形である、請求項1～17のいずれかに記載のハニカム構造体。

1/17

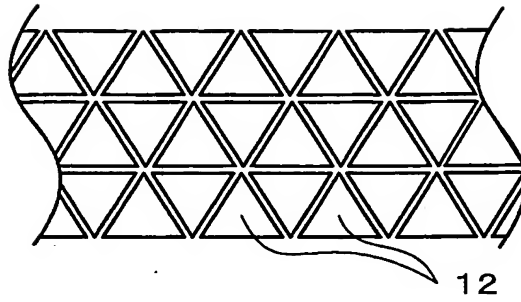
図1



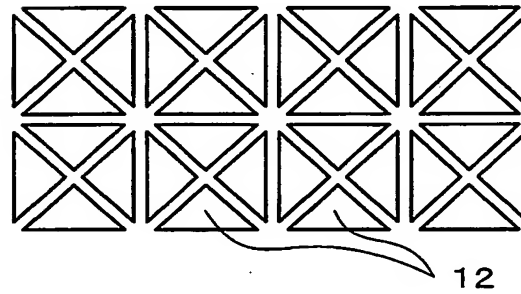
2/17

図2

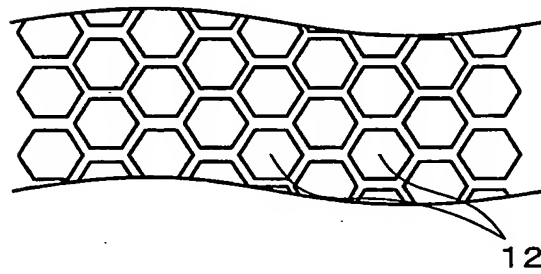
(a)



(b)

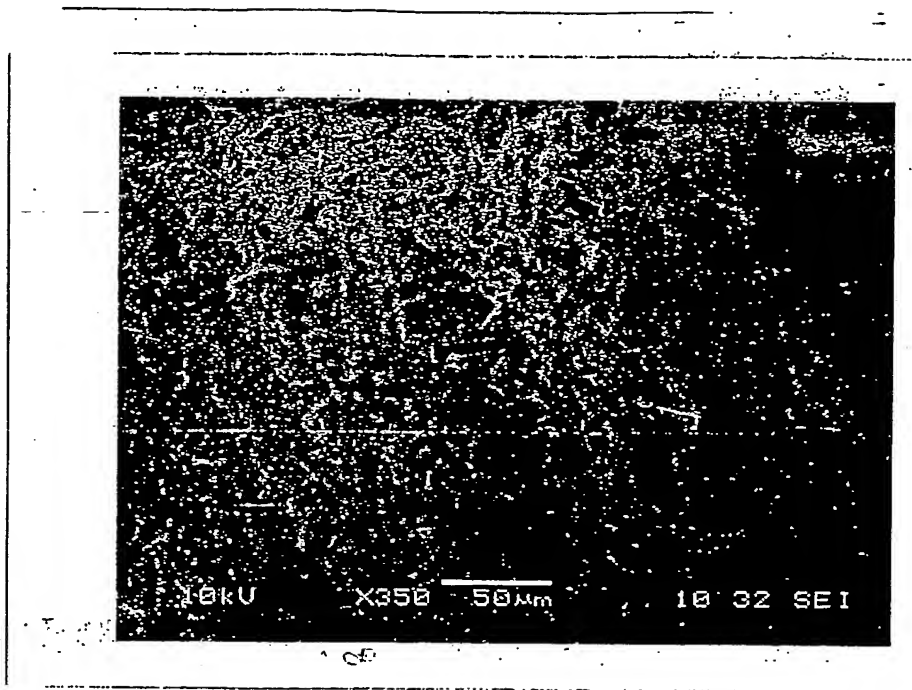


(c)



3/17

図3



差替え用紙(規則26)

図4

サンプル ¹⁾ 第1の形態の無機材料セラミック粒子		ユニット 形状	ユニット 断面積 cm ²	ユニット 面積割合 %	シール材層 ²⁾ 面積割合 %
実験例1	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例2	アルミナ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例3	アルミナ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例4	アルミナ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例5	アルミナ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例6	アルミナ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例7	アルミナ	一体物	162.0	100.0	0
実験例8	チタニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例9	チタニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例10	チタニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例11	チタニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例12	チタニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例13	チタニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例14	チタニア	一体物	162.0	100.0	0
実験例15	シリカ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例16	シリカ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例17	シリカ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例18	シリカ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例19	シリカ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例20	シリカ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例21	シリカ	一体物	162.0	100.0	0
実験例22	ジルコニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例23	ジルコニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例24	ジルコニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例25	ジルコニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例26	ジルコニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例27	ジルコニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例28	ジルコニア	一体物	162.0	100.0	0
実験例29	コーゼライト +アルミナ	一体物	162.0	100.0	0

- 1) 第2の形態の無機材料=シリカーアルミナ繊維 (径10 μ m、長100 μ m、アスペクト比10)
 2) コーティング材層の面積を含む

5/17

図5

サンプル ¹⁾	第2の形態の無機材料					ユニット	ユニット ²⁾
	種類	径 長さ		アスペクト比	粒径	形状	断面積
		μm	μm		μm	cm	cm^2
実験例 1	シリカアルミナ繊維	10	100	10		3.43cm角	11.8
実験例 3 0	シリカアルミナ繊維	5	50	10		3.43cm角	11.8
実験例 3 1	シリカアルミナ繊維	10	20	2		3.43cm角	11.8
実験例 3 2	シリカアルミナ繊維	10	5000	500		3.43cm角	11.8
実験例 3 3	シリカアルミナ繊維	10	10000	1000		3.43cm角	11.8
実験例 3 4	シリカアルミナ繊維	10	20000	2000		3.43cm角	11.8
実験例 3 5	γ アルミナ				2	3.43cm角	11.8
実験例 3 6	α アルミナ				5	3.43cm角	11.8
実験例 3 7	α アルミナ				10	3.43cm角	11.8
実験例 3 8	α アルミナ				20	3.43cm角	11.8
実験例 3 9	α アルミナ				30	3.43cm角	11.8
実験例 4 0	α アルミナ				50	3.43cm角	11.8
実験例 4 1	α アルミナ				60	3.43cm角	11.8
実験例 4 2	α アルミナ				80	3.43cm角	11.8
実験例 4 3	α アルミナ				100	3.43cm角	11.8

1) 第1の形態の無機材料= γ アルミナセラミック粒子

2) ユニット面積割合=93.5%

シール材層+コーティング材層の面積割合=6.5%

図6

サンプル ¹⁾	無機バインダ 種類	ユニット	シール材層	ユニット	シール材層 ²⁾	焼成 温度
		断面積	厚さ	面積割合	面積割合	
		cm ²	mm	%	%	
実験例 4 4	シリカゾル	11.8	2.0	89.3	10.7	800
実験例 4 5	シリカゾル	11.8	3.0	84.8	15.2	800
実験例 4 6	シリカゾル	5.0	2.0	83.5	16.5	800
実験例 4 7	シリカゾル	5.0	1.5	86.8	13.2	800
実験例 4 8	アルミナゾル	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例 4 9	セピオライト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例 5 0	アパルジヤイト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例 5 1	—	11.8	1.0	93.5	6.5	1000

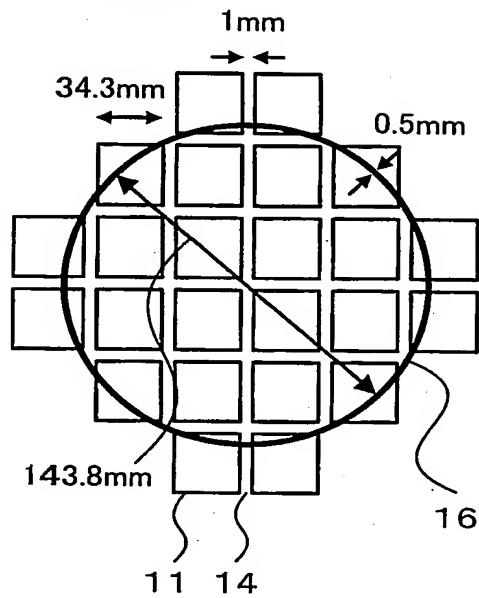
1) 第1の形態の無機材料= γ アルミナセラミック粒子第2の形態の無機材料=シリカアルミナ繊維 (径 $10\mu\text{m}$, 長 $100\mu\text{m}$, アスペクト比10)

2) コーティング材層の面積を含む

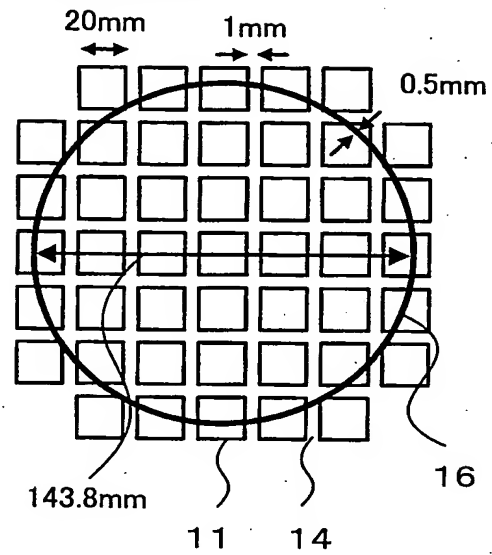
6/17

図7

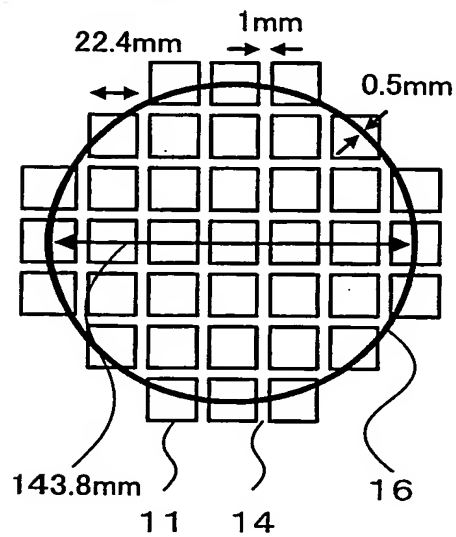
(a) 実験例1



(b) 実験例2



(c) 実験例3



(d) 実験例4

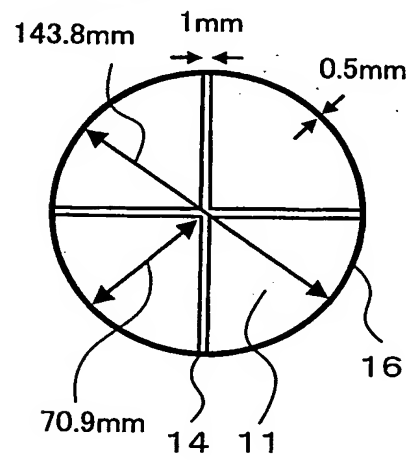
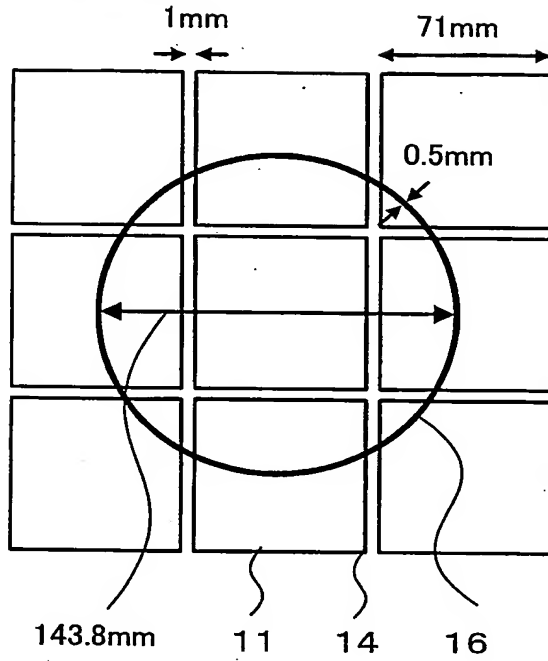
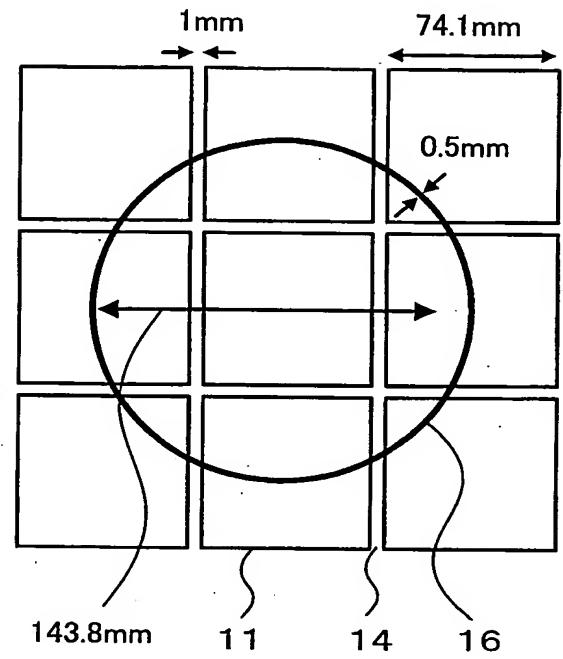


図8

(a) 実験例5



(b) 実験例6



(c) 実験例7

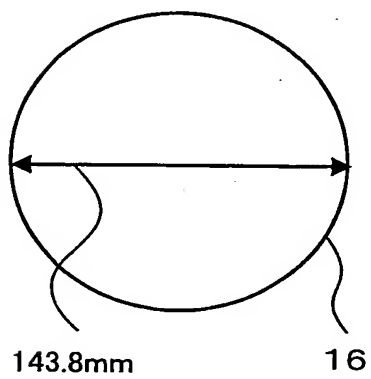
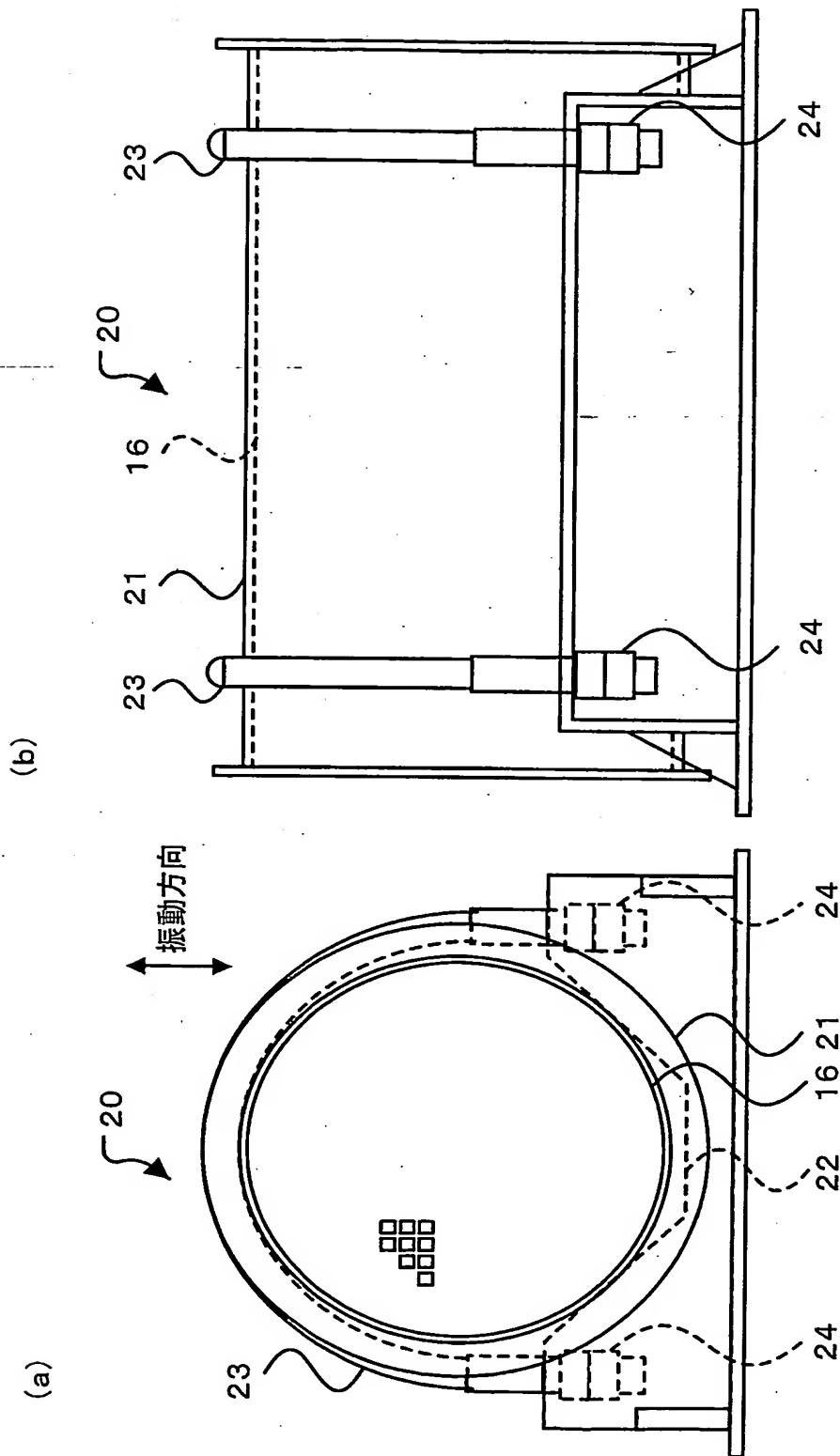
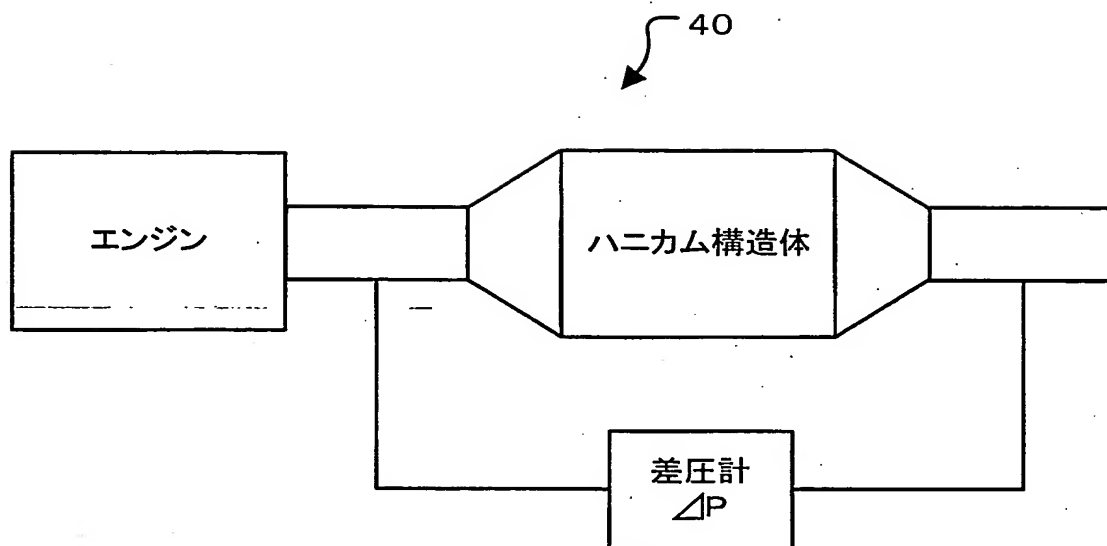


図9



9/17

図10



10/17

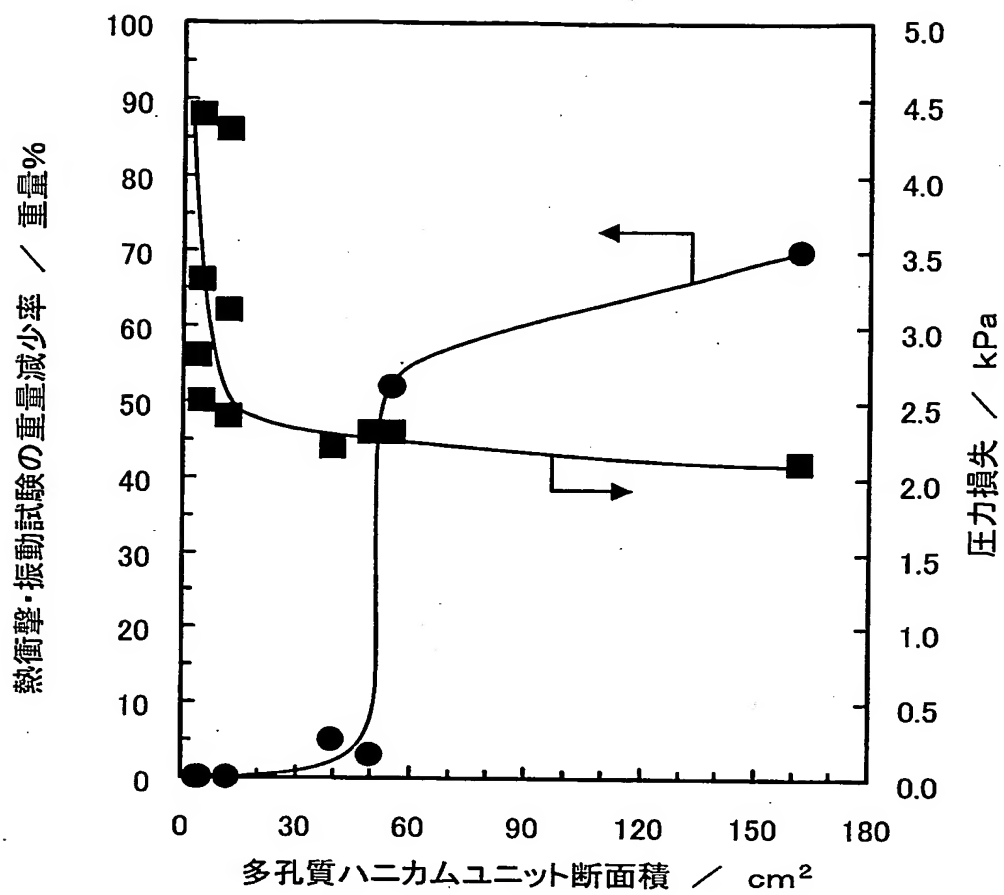
図 1 1

サンプル※	第 1 の 形態の 無機材料 セラミック粒子	ユニット 断面積 cm ²	ユニット 面積割合 %	ユニットの 比表面積 m ² /L	構造体の 比表面積 S m ² /L	熱衝撃・ 振動試験 の減少率 G 重量%	圧力 損失 kPa
実験例 1	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4
実験例 2	アルミナ	4.0	89.7	42000	37674	0	2.8
実験例 3	アルミナ	5.0	90.2	42000	37884	0	2.5
実験例 4	アルミナ	39.5	96.9	42000	40698	5	2.2
実験例 5	アルミナ	50.0	95.5	42000	40110	3	2.3
実験例 6	アルミナ	55.0	95.6	42000	40152	52	2.3
実験例 7	アルミナ	162.0	100.0	42000	42000	70	2.1
実験例 8	チタニア	11.8	93.5	38000	35530	0	2.4
実験例 9	チタニア	4.0	89.7	38000	34086	0	2.8
実験例 10	チタニア	5.0	90.2	38000	34276	0	2.5
実験例 11	チタニア	39.5	96.9	38000	36822	7	2.2
実験例 12	チタニア	50.0	95.5	38000	36290	5	2.3
実験例 13	チタニア	55.0	95.6	38000	36328	63	2.3
実験例 14	チタニア	162.0	100.0	38000	38000	90	2.1
実験例 15	シリカ	11.8	93.5	41000	38335	0	2.4
実験例 16	シリカ	4.0	89.7	41000	36777	0	2.8
実験例 17	シリカ	5.0	90.2	41000	36982	0	2.5
実験例 18	シリカ	39.5	96.9	41000	39729	4	2.2
実験例 19	シリカ	50.0	95.5	41000	39155	3	2.3
実験例 20	シリカ	55.0	95.6	41000	39196	42	2.3
実験例 21	シリカ	162.0	100.0	41000	41000	65	2.1
実験例 22	ジルコニア	11.8	93.5	41500	38803	0	2.4
実験例 23	ジルコニア	4.0	89.7	41500	37226	0	2.8
実験例 24	ジルコニア	5.0	90.2	41500	37433	0	2.5
実験例 25	ジルコニア	39.5	96.9	41500	40214	5	2.2
実験例 26	ジルコニア	50.0	95.5	41500	39633	3	2.3
実験例 27	ジルコニア	55.0	95.6	41500	39674	57	2.3
実験例 28	ジルコニア	162.0	100.0	41500	41500	83	2.1
実験例 29	コーゼライト +アルミナ	162.0	100.0	25000	25000	0	2.9
実験例 44	アルミナ	11.8	89.3	42000	37506	0	3.1
実験例 45	アルミナ	11.8	84.8	42000	35616	0	4.3
実験例 46	アルミナ	5.0	83.5	42000	35070	0	4.4
実験例 47	アルミナ	5.0	86.8	42000	36456	0	3.3

※ 第 2 の形態の無機材料＝シリカーアルミナ繊維（径10μm、長100μm、アスペクト比10）

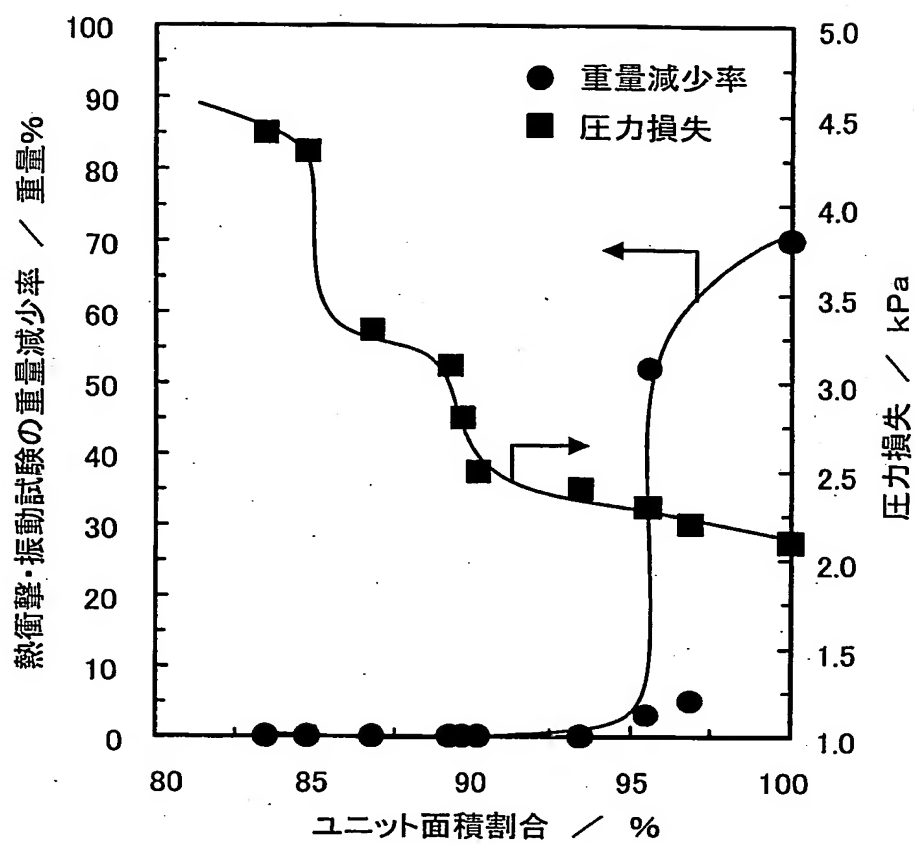
11/17

図12



12/17

図13



13/17

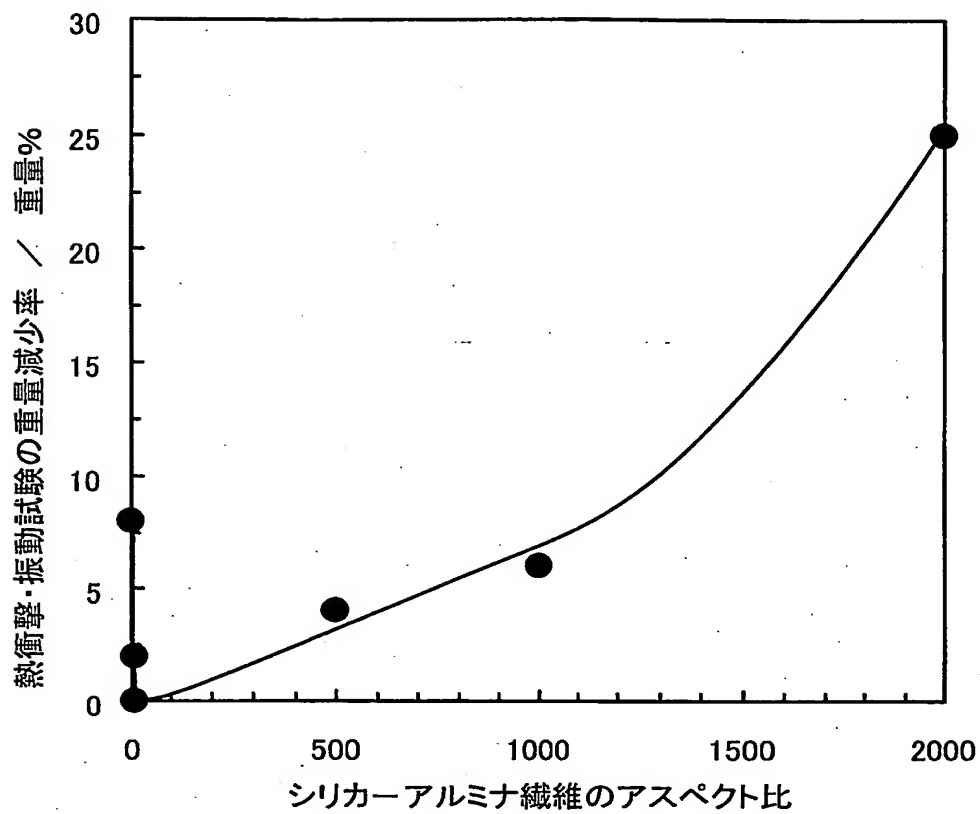
図 14

サンプル※	シリカ-アルミ繊維			ユニットの	構造体の	熱衝撃・	圧力
	径	長さ	アスペクト比	比表面積	比表面積 S	振動試験 の減少率 G	損失
	μm	μm		m^2/L	m^2/L	重量%	kPa
実験例 1	10	100	10	42000	39270	0	2.4
実験例 3 0	5	50	10	42000	39270	2	2.4
実験例 3 1	10	20	2	42000	39270	8	2.4
実験例 3 2	10	5000	500	42000	39270	4	2.4
実験例 3 3	10	10000	1000	42000	39270	6	2.4
実験例 3 4	10	20000	2000	42000	39270	25	2.4

※ 第 1 の形態の無機材料 = γ アルミナセラミック粒子

14/17

図15



15/17

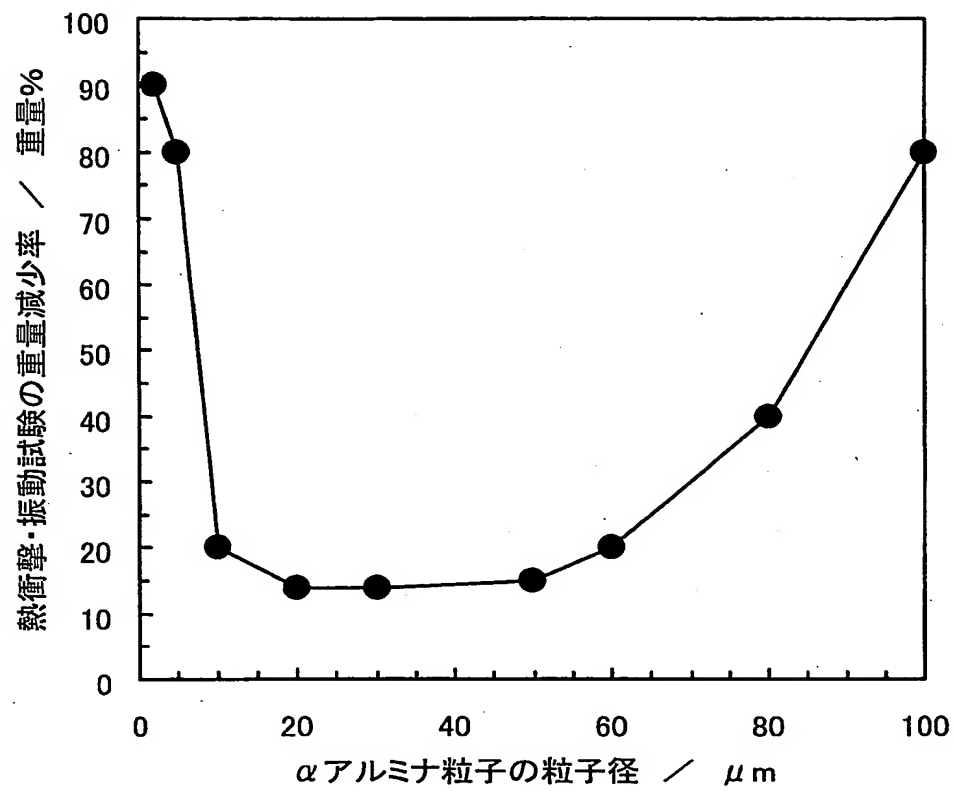
図 16

サンプル [※]	α アルミナ 粒径	ユニット 形状	ユニットの 構造体の 比表面積 比表面積 S		熱衝撃・ 振動試験 の減少率 G	圧力 損失
			μm	cm	重量%	kPa
実験例 3 5	2 (γ アルミナ)	3.43cm角	42000	39270	90	2.4
実験例 3 6	5	3.43cm角	42000	39270	80	2.4
実験例 3 7	10	3.43cm角	42000	39270	20	2.4
実験例 3 8	20	3.43cm角	42000	39270	14	2.4
実験例 3 9	30	3.43cm角	42000	39270	14	2.4
実験例 4 0	50	3.43cm角	42000	39270	15	2.4
実験例 4 1	60	3.43cm角	42000	39270	20	2.4
実験例 4 2	80	3.43cm角	42000	39270	40	2.4
実験例 4 3	100	3.43cm角	42000	39270	80	2.4

※ 第1の形態の無機材料= γ アルミナセラミック粒子

16/17

図17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/01886 6

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01J32/00, B01J35/04, C04B35/80,
C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01J32/00, B01J35/04, C04B35/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-97777 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0002] to [0004], [0021], [0032], [0051]; Fig. 7 (Family: none)	1-6, 10-12, 15-18
Y	JP 2001-96116 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0002] to [0004], [0020] to [0021], [0024] to [0026]; Figs. 2, 3 & EP 1142619 A1 & US 6669751 B1 & US 2004/55265 A1 & WO 2001/23069 A1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2005 (26.01.05)Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-213681 A (Kawata Mfg. Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Claims; Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1-9, 12-18
Y	JP 8-12460 A (Osamu YAMAMOTO), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims; Par. Nos. [0131], [0154] (Family: none)	1-9, 12-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01J32/00, B01J35/04,
C04B35/80, C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01J32/00, B01J35/04,
C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-97777 A (イビデン株式会社) 2001. 04. 10, [0002] - [0004], [0021], [00 32], [0051], [図7] (ファミリーなし)	1-6, 10 -12, 15 -18
Y	JP 2001-96116 A (イビデン株式会社) 2001. 04. 10, [0002] - [0004], [0020] - [00 21], [0024] - [0026], [図2], [図3] & EP 1142619 A1 & US 6669751 B1 & US 2004/55265 A1 & WO 2001/2 3069 A1	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4T

9729

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 5-213681 A (株式会社カワタ) 1993. 08. 24, [特許請求の範囲], [0006] - [0009] (ファミリーなし)	1-9, 12-18
Y	J P 8-12460 A (山本修) 1996. 01. 16, [特許請求の範囲], [0131], [0154] (ファミリーなし)	1-9, 12-18